

УДК: 538.9:532.78

**А. П. Зозуля<sup>1\*</sup>, А. В. Ветчинов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

<sup>2</sup> Донецкий национальный технический университет, г. Донецк

\* *zozulyanastya@yandex.ua*

Научный руководитель – доц., канд. хим. наук С. А. Фролова

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭВТЕКТИК В СИСТЕМАХ ГАЛЛИЙ–ОЛОВО И ВИСМУТ–ОЛОВО

Исследованы процессы кристаллизации эвтектических сплавов Ga+8,5 мол. % Sn и Bi+57 мол. % Sn. Установлен эффект «скачкообразного» перехода для эвтектического сплава Sn–Bi от квазиравновесной кристаллизации (КРК) к неравновесно-взрывной (НВК) и монотонный – для эвтектического сплава Ga–Sn. Рассчитаны активности и коэффициенты активностей компонентов в соответствующих эвтектиках при температурах  $T_E$ .

*Ключевые слова:* олово, висмут, галлий, эвтектический сплав, термический анализ, расплав, кристаллизация, переохлаждение, активность.

**A. P. Zozulia, A. V. Vetchinov**

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF EUTECTIC CRYSTALLIZATION IN GALLIUM–TIN AND BISMUTH–TIN SYSTEMS

The processes of eutectic alloys Ga + 8,5 mol. % Sn and Bi + 57 mol. % Sn crystallization. The effect of a "jumplike" transition for the eutectic Sn-Bi alloy from quasi-equilibrium crystallization (QEC) to nonequilibrium-explosive (NEE) and monotonic for the eutectic Ga-Sn alloy is established. The activity and activity coefficients of the components in the corresponding eutectics at the temperature of the  $T_E$  were calculated.

*Keywords:* tin, bismuth, gallium, eutectic alloy, thermal analysis, melt, crystallization, supercooling, activity.

Целью данной работы является сравнительный анализ термодинамических параметров двух эвтектических сплавов, в которых одним из компонентов является олово (Ga+8,5 мол. % Sn и Bi+57 мол. % Sn), охлажденных в одинаковых условиях.

Методом циклического термического анализа (ЦТА) [1] исследовано влияние величины перегрева  $\Delta T^+$  расплава эвтектического состава (для сплавов 91,5 мол.% Ga + 8,5 мол.% Sn и 43 мол. % Bi + 57 мол. % Sn) относительно эвтектической температуры  $T_E$  на степень переохлаждения

$\Delta T_{np}^{\ominus}$  ( $\Delta T_{np}^{\ominus} = T_{\ominus} - T_{np}^{\ominus}$ , где  $T_{np}^{\ominus}$  – минимальная температура в области переохлаждения, при которой начинается кристаллизация эвтектики). Эвтектические сплавы готовили сплавлением компонентов галлия и олова либо висмута и олова (марки ОСЧ) соответствующего состава общей массой 0,5 г. При сплавлении компоненты нагревали в алуновом тигле на 100 К выше температуры плавления Sn (в системе Ga–Sn) или Bi (в системе Bi–Sn), и перемешивали до полного растворения. Термоциклирование всех образцов (5 шт.) проводилось в одинаковых условиях в т.н. «безградиентной» печи сопротивления, специально сконструированной для метода ЦТА. Печь с образцом находилась в холодильной камере «Веко» с температурой 249 К. Температуру измеряли хромель-копелевой (ХК) термопарой с помощью цифрового термометра UT325 с выходом на персональный компьютер. Погрешность измерения температуры составляла  $\sim 0,1$  К. Скорость охлаждения была  $\sim 10$  К/мин.

Для элементарного олова установлен эффект «скачкообразного» перехода от квазиравновесной кристаллизации (КРК) к неравновесно-взрывной (НВК) [2], т. е. существует такая критическая температура  $T_K^{Sn} \approx 510$  К, нагрев выше или ниже которой меняет характер кристаллизации. После нагрева расплава олова до температур меньше  $T_K^{Sn}$  и охлаждении со скоростью  $\sim 10$  К/мин кристаллизация происходила без переохлаждения, т. е. квазиравновесно. Стоило прогреть расплав до температуры  $T_K^{Sn}$  и выше и кристаллизация наступала при достаточном переохлаждении  $\Delta T_{np}^{Sn} \approx 12$  К, величина которого не менялась независимо от перегрева жидкой фазы. На рисунке для Sn этот эффект на основании 50 термоциклов приведен в координатах  $\Delta T_{np} = f(\Delta T^+)$ . Дальнейший перегрев выше  $T_K^{Sn}$  на  $\sim 100$  К не влиял ни на характер кристаллизации, ни на величину предельного переохлаждения  $\Delta T_{np}^{Sn} \approx 12$  К.

Для висмута, также как и для олова, переход от КРК к НВК был «скачкообразным» и показан на рисунке. Критическая температура оказалась равной  $T_K^{Bi} \approx 559$  К [2] и кристаллизация висмута от температур выше  $T_K^{Bi}$  происходила с предельным переохлаждением  $\Delta T_{np}^{Bi} \approx 15$  К, не зависящим от дальнейшего перегрева.

При нагреве галлия до любых температур выше температуры плавления  $T_L$  и охлаждении с той же скоростью кристаллизация происходила с переохлаждением  $\Delta T_{np}$  (рис.). Однако эффект перехода от КРК к НВК для галлия носил не «скачкообразный» характер, а монотонно-возрастающий с увеличением переохлаждения до предельного  $\Delta T_{np}^{Ga} = 34$  К

при  $\Delta T^+ \approx 25$  К и не меняющего своего значения при последующих прогревах независимо от перегрева жидкой фазы [3].

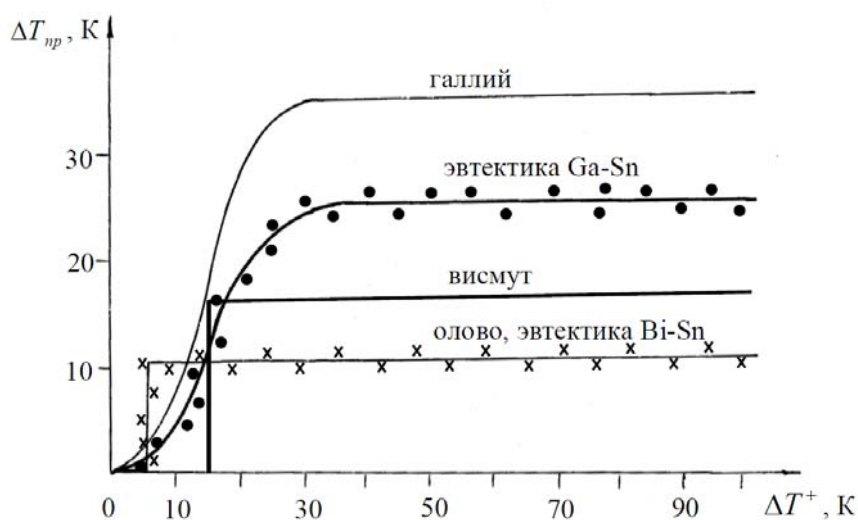


Рис. Зависимость предельного переохлаждения от перегрева расплавов эвтектических сплавов Ga + 8,5 мол.% Sn (точки) и Bi + 57 мол. % Sn (крестики)

Для эвтектического сплава Ga + 8,5 мол.%Sn, как и для чистого Ga, зависимость  $\Delta T_{пр} = f(\Delta T^+)$  имела монотонно-возрастающий характер с предельным переохлаждением  $\Delta T_{пр}^{\infty} = 26$  К (рис. 1). Для эвтектического сплава Bi + 57 мол.%Sn зависимость  $\Delta T_{пр} = f(\Delta T^+)$  имела также «скачкообразный характер», т. е. определена температура  $T_K^{\infty} \approx 417$  К при  $T_{\infty} = 412$  К (рис. 1). Предельное значение переохлаждения  $\Delta T_{пр}^{\infty}$  составило 12 К при дальнейших прогревах выше  $T_K^{\infty}$ .

Т. к. в процессе кристаллизации двухкомпонентного эвтектического сплава участвуют оба компонента (галлий и олово или висмут и олово), то представлял интерес расчет активностей обоих компонентов как при температуре  $T_{\infty}$ , т. е. на момент начала равновесной кристаллизации, так и в области переохлаждения эвтектики при температуре  $T_{пр}^{\infty}$ . Активности компонентов в жидкой эвтектике Ga + 8,5 мол.% Sn на момент начала равновесной кристаллизации при температуре  $T_{\infty}$  обозначили  $a_{\infty}^{Ga}$  и  $a_{\infty}^{Sn}$ , а в жидкой эвтектике Bi + 57 мол.% Sn при  $T_{\infty}$  обозначили как  $b_{\infty}^{Bi}$  и  $b_{\infty}^{Sn}$ . Активности рассчитывали по уравнению Шредера [4]. Для эвтектического сплава Ga + 8,5 мол.% Sn :

$$a_{\text{Э}}^{\text{Ga}} = \exp\left[\frac{\Delta H_L^{\text{Ga}}}{R}\left(\frac{1}{T_L^{\text{Ga}}} - \frac{1}{T_{\text{Э1}}}\right)\right], \quad (1)$$

$$a_{\text{Э}}^{\text{Sn}} = \exp\left[\frac{\Delta H_L^{\text{Sn}}}{R}\left(\frac{1}{T_L^{\text{Sn}}} - \frac{1}{T_{\text{Э1}}}\right)\right], \quad (2)$$

где  $\Delta H_L^{\text{Ga}}$  и  $\Delta H_L^{\text{Sn}}$  – энтальпии плавления галлия (5,59 кДж/моль) и олова (7,07 кДж/моль);  $T_L^{\text{Ga}}=305$  К и  $T_L^{\text{Sn}}=505$  К – температуры плавления галлия и олова;  $T_{\text{Э1}}=293$  К (температура эвтектического превращения сплава Ga+8,5 мол.% Sn);  $R=8,31$  Дж/(моль · К).

Для эвтектического сплава Bi + 57 мол.%Sn:

$$b_{\text{Э}}^{\text{Bi}} = \exp\left[\frac{\Delta H_L^{\text{Bi}}}{R}\left(\frac{1}{T_L^{\text{Bi}}} - \frac{1}{T_{\text{Э2}}}\right)\right], \quad (3)$$

$$b_{\text{Э}}^{\text{Sn}} = \exp\left[\frac{\Delta H_L^{\text{Sn}}}{R}\left(\frac{1}{T_L^{\text{Sn}}} - \frac{1}{T_{\text{Э2}}}\right)\right], \quad (4)$$

где  $\Delta H_L^{\text{Bi}}$  – энтальпия плавления висмута (11,43 кДж/моль) ;  $T_L^{\text{Bi}}$  – температура плавления висмута ( $T_L^{\text{Bi}} = 545$  К),  $T_{\text{Э2}} = 412$  К (температура эвтектического превращения сплава Bi + 57 мол.% Sn).

Поскольку исследуемые эвтектические сплавы в метастабильном состоянии кристаллизуются с переохлаждением, то представлял интерес расчет активностей компонентов в жидких эвтектиках Ga + 8,5 мол.% Sn и Bi + 57 мол.%Sn на момент начала неравновесно-взрывной кристаллизации. Для расчета активностей использовали величины предкристаллизационных переохлаждений компонентов и сплавов ( $\Delta T_{\text{np}}^{\text{Ga}} = 34$  К,  $\Delta T_{\text{np}}^{\text{Sn}} = 12$  К,  $\Delta T_{\text{np}}^{\text{Bi}} = 15$  К,  $\Delta T_{\text{np}}^{\text{Э1}} = 26$  К;  $\Delta T_{\text{np}}^{\text{Э2}} = 12$  К). Обозначим активности на границе метастабильности через  $\alpha_{\text{Э}}^{\text{Ga}}$ ,  $\alpha_{\text{Э}}^{\text{Sn}}$  (для эвтектики Ga + 8,5 мол.% Sn) и  $\beta_{\text{Э}}^{\text{Bi}}$ ,  $\beta_{\text{Э}}^{\text{Sn}}$  (для эвтектики Bi + 57 мол.% Sn). В таком случае уравнения (5–8) примут вид:

$$\alpha_{\text{Э}}^{\text{Ga}} = \exp\left[\frac{\Delta H_L^{\text{Ga}}}{R}\left(\frac{1}{T_{\text{np}}^{\text{Ga}}} - \frac{1}{T_{\text{np}}^{\text{Э1}}}\right)\right], \quad (5)$$

$$\alpha_{\text{Э}}^{\text{Sn}} = \exp\left[\frac{\Delta H_L^{\text{Sn}}}{R}\left(\frac{1}{T_{\text{np}}^{\text{Sn}}} - \frac{1}{T_{\text{np}}^{\text{Э1}}}\right)\right], \quad (6)$$

$$\beta_{\text{Э}}^{\text{Bi}} = \exp\left[\frac{\Delta H_L^{\text{Bi}}}{R}\left(\frac{1}{T_{\text{np}}^{\text{Bi}}} - \frac{1}{T_{\text{np}}^{\text{Э2}}}\right)\right], \quad (7)$$

$$\beta_{\Xi}^{Sn} = \exp\left[\frac{\Delta H_L^{Sn}}{R}\left(\frac{1}{T_{np}^{Sn}} - \frac{1}{T_{np}^{\Xi 2}}\right)\right]. \quad (8)$$

Значения активностей при квазиравновесной и неравновесной кристаллизации в жидких эвтектиках приведены в таблице.

Таблица

Активности  $a_{\Xi}^{Ga}$ ,  $a_{\Xi}^{Sn}$ ,  $\alpha_{\Xi}^{Ga}$ ,  $\alpha_{\Xi}^{Sn}$ ,  $b_{\Xi}^{Bi}$ ,  $b_{\Xi}^{Sn}$ ,  $\beta_{\Xi}^{Bi}$ ,  $\beta_{\Xi}^{Sn}$  в жидких эвтектиках систем Ga–Sn и Bi–Sn

$\Delta T_{np}^{\Xi}$ , К	$a_{\Xi}^{Ga}$	$a_{\Xi}^{Sn}$	$\alpha_{\Xi}^{Ga}$	$\alpha_{\Xi}^{Sn}$	$b_{\Xi}^{Bi}$	$b_{\Xi}^{Sn}$	$\beta_{\Xi}^{Bi}$	$\beta_{\Xi}^{Sn}$
0	0,9320	0,2996	–	–	0,4400	0,8140	–	–
$\Delta T_{np}^{\Xi 1}=26$	–	–	0,9735	0,2299	–	–	–	–
$\Delta T_{np}^{\Xi 2}=12$	–	–	–	–	–	–	0,4400	0,6560

Анализ расчетных данных из таблицы показал, что активность олова уменьшается ~20–23 % при переходе расплава в метастабильное состояние как в эвтектике системы Ga–Sn, так и системы и в эвтектике Bi–Sn. Активность галлия в переохлажденном состоянии увеличивается, а активность висмута – не изменяется.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Спосіб сумісного циклічного та диференційного термічного аналізу: пат. 83721 Україна: МПК G01N 25/02, G01N 25/20 / В. Д. Александров, В. А. Постніков, С. О. Фролова, С. В. Прокоф'єв; № а2000608831; заявл. 07.08.2006; опубл. 11.08.08, Бюл. № 15.
2. Александров В. Д. Влияние термовременной обработки жидкой фазы на кристаллизацию сплавов в системе Sn–Bi / В. Д. Александров, С. А. Фролова // Расплавы. Москва. 2003. № 3. С. 14–21.
3. Александров В. Д. Влияние перегрева расплава галлия на его переохлаждение при кристаллизации / В. Д. Александров, С. А. Фролова // Металлы. Москва. 2014. № 1. С. 19–24.
4. Глазов В. М. Основы физической химии. Учебное пособие для ВТУЗов. / В. М. Глазов. Москва : Высшая школа, 1981. 456 с.